云 南 植 物 研 究 2000，22（1）：81～84
Acta Botanica Yunnanica

黔产天麻的化学成分*

郝小燕[1]，谭宁华[2]，周 俊[2]
（[1] 贵阳医学院药学系，贵州 贵阳 550004）
（[2] 中国科学院昆明植物研究所，云南 昆明 650204）

摘要：从黔产天麻（*Gastrodia elata* Bl.）中分离得到 1 个新的含氮化合物，命名为天麻羟胺（gastrodamine，Ⅰ），经波谱分析，确定其结构为双—（对羟苄基）羟胺。除 β－谷甾醇和胡萝卜甙外，同时还分离鉴定了 3 个已知化合物：*L*－焦谷氨酸（Ⅱ）、柠檬酸单甲酯（Ⅲ）、柠檬酸双甲酯（Ⅳ），其中化合物Ⅱ和Ⅳ为首次报道从天麻中得到。

关键词：天麻；兰科；天麻羟氨；*L*－焦谷氨酸
中图分类号：Q 946 **文献标识码：**A **文章编号：**0253－2700(2000)01－0081－04

Constituents of *Gastrodia elata* in Guizhou

HAO Xiao－Yan[1]，TAN Ning－Hua[2]，ZHOU Jun[2]
([1] *Department of Pharmacy*，*Guiyang Medical College*，Guiyang 550004)
([2] *Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*The Chinese Academy of Scicenes*，Kunming 650204)

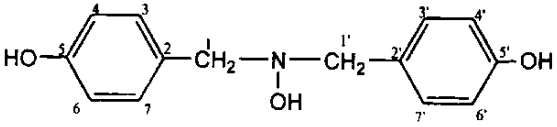
Abstract：From the tubers of *Gastrodia elata* Bl.，collected in Guizhou Province，four compounds together with β－sitosterol and daucosterol were isolated. Their structures were determined as follows based on spectral data：gastrodamine [di－(*p*－hydroxyl benzyl) hydroxylamine，]（Ⅰ），*L*－pyroglutamic acid（Ⅱ），6－methyl citrate（Ⅲ）and 1，5－dimethyl citrate（Ⅳ）. Among them gastrodamine（Ⅰ）is a new compound，compound Ⅱ and Ⅳ are isolated from this plant for the first time.

Key words：*Gastrodia elata*；Orchidaceae；Gastrodamine；*L*－pyroglutamic acid

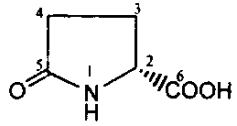
天麻（*Gastrodia elata* Bl.）属兰科植物，主产于我国云南、贵州、四川等地，现已广泛人工栽培，为我国的名特中药材之一。临床上应用于治疗眩晕眼黑、头风头痛、肢体麻木、半身不遂、语言蹇涩、小儿惊痫动风。药理研究表明天麻具有镇惊、抗癫痫、镇静、安眠、镇痛、促智抗衰老、扩血管、降压、抗缺血缺氧、增强抗炎免疫等作用，且毒性很小（江苏新医学院编，1995；陆光伟，1985；尚伟芬等，1997）。天麻化学成分的研究已有二十余年，所报道的化合物中，主要有酚类、有机酸类及植物中常见的甾醇类等几种类型，未见有关含氮化合物的报道（周俊等，1979；周俊等，1979；冯孝章等，1979；周俊等，1981；Taguchi 等，1981；Noda 等，1995；Lin 等，1996；Yun－Choi 等，1997）。我们在对天麻含氮化合物的研究过程中，得到两个含氮化合物，即天麻羟胺（Ⅰ）（Hao

* 基金项目：贵州省自然科学研究基金资助项目
收稿日期：1999－08－20，1999－10－25 接受发表

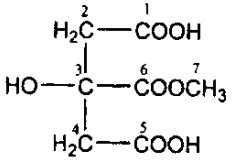
等，1999）和 *L* - 焦谷氨酸（Ⅱ）。除 β - 谷甾醇和胡萝卜甙外，同时还得到两个已知非含氮化合物柠檬酸单甲酯（Ⅲ）和柠檬酸双甲酯（Ⅳ）。其中化合物Ⅰ是新化合物，化合物Ⅱ和Ⅳ为首次报道从天麻中得到（图 1）。下面详细论述化合物Ⅰ的结构测定。



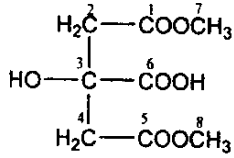
gastrodamine (I)



L-pyroglutamic acid (II)



6-methyl citrate (III)



1,5-dimethyl citrate (IV)

Figure 1. The structures of compounds（Ⅰ - Ⅳ）.

化合物Ⅰ为无色针状结晶（氯仿 - 甲醇），mp 185～187 ℃。高分辨快速原子轰击质谱测得其分子式为 $C_{14}H_{15}NO_3$ [246.1084（M + 1）$^+$，ca. 246.1130，Δ 4.6mDa]，示其不饱和度为 8。UVλ_{max}^{MeOH}nm（log ε）238.0（4.4），279.0（3.5），282.5（3.4），示有苯环。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1} 3406，3274，1904，1612，1596，1515，1457，842，示有苯环和羟基。^{13}C 和 ^{1}H NMR 谱及质谱数据表明化合物Ⅰ为对称结构的分子，因为 14 个碳和 15 个氢中只有 5 个碳信号（δ_c 158.9，132.6，122.2，116.7，57.4）和 4 组氢信号 [δ_H 7.14（dd，J = 8.6，2.5Hz），6.78（dd，J = 8.6，2.5Hz），4.01（d，J = 10.0Hz），3.82（d，J = 10.0Hz）]。其中 ^{1}H NMR 信号 [δ_H 7.14（dd，J = 8.6，2.5Hz），6.78（dd，J = 8.6，2.5Hz）] 及 ^{13}C NMR 信号 [δ_C 158.9（>C =），132.6（- CH =），122.2（>C =），116.7（- CH =）] 表明有 1，4 - 二取代苯的单元。DEPT 显示 ^{13}C NMR 的 δ_C 57.4 信号，归属于亚甲基上的碳（CH_2）。^{1}H NMR 谱显示的 δ_H 3.82 和 4.01 的质子信号是一个 A B 系统，HMQC 表明该质子与 δ_C 57.4 的碳相关，归属于亚甲基上的氢。HMBC 显示对羟基苯基与亚甲基相连形成对羟基苄基单元，考虑其对称性，推测化合物Ⅰ可能是由两个对羟基苄基单元连在一个基团上的对称分子。分子式（$C_{14}H_{15}NO_3$）减去两个对羟基苄基单元（$C_{14}H_{14}O_2$）还余一个 N、一个 H 和一个 O，由于对羟基苄基的亚甲基质子有裂分，说明对羟基苄基应与一个对称中心—N（OH）—相连。HMBC 显示了对羟基苄基内部的远程 ^{1}H - ^{13}C 相关和两个亚甲基的远程 ^{1}H - ^{13}C 相关（图 2），其碳谱和氢谱数据见表。综上所述化合物Ⅰ结构确定为双 -（对羟苄基）- 羟氨 [di -（*p* - hydroxyl benzyl）hydroxylamine]，命名为天麻羟胺（gastrodamine）。

实验部分

熔点用显微熔点仪测定，温度计未校正。红外光谱用 Bio - Red FTS - 135 型测定，

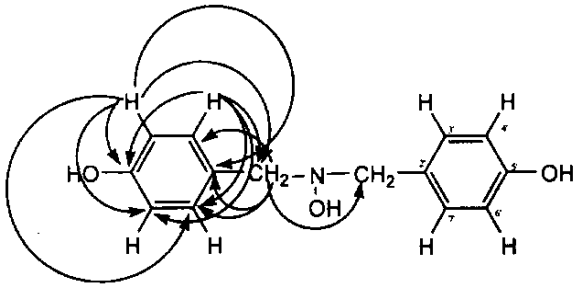


Figure 2.　The long－range $^{1}H-{}^{13}C$ correlations (H→C) for (Ⅰ).

KBr 压片。紫外光谱用 UV－210 紫外光谱仪测定。质谱用 Autospec－3000 仪测定。^{1}H 和 ^{13}C NMR 用 Bruker AM－400 和 Bruker DRX－500 仪测定，TMS 为内标。

Table 1　D and 2D NMR data for (Ⅰ) (500MHz for δ_H, 125MHz for δ_C, in CD_3OD)

position	^{1}H NMR	^{13}C NMR	HMBC
1	3.82, d, J=10.0Hz; 4.01, d, J=10.0Hz AB system	57.4 (t)	C－2, C－3, C－7, C－1'
2	N/A	122.2 (s)	N/A
3	7.14, dd, J=8.6, 2.5Hz	132.6 (d)	C－1, C－4/6(weak), C－5, C－7
4	6.78, dd, J=8.6, 2.5Hz	116.7 (d)	C－1(weak), C－2, C－3/7(weak), C－5, C－6
5	N/A	158.9 (s)	N/A
6	6.78, dd, J=8.6, 2.5Hz	116.7 (d)	C－1(weak), C－2, C－3/7(weak), C－5, C－4
7	17.14, dd, J=8.6, 2.5Hz	132.6 (d)	C－1, C－4/6(weak), C－5, C－3
1'	3.82, d, J=10.0Hz; 4.01, d, J=10.0Hz AB system	57.4 (t)	C－2', C－3', C－7', C－1
2'	N/A	122.2 (s)	N/A
3'	7.14, dd, J=8.6, 2.5Hz	132.6 (d)	C－1', C－4'/6'(weak), C－5', C－7'
4'	6.78, dd, J=8.6, 2.5Hz	116.7 (d)	C－1'(weak), C－2', C－3'/7'(weak), C－5', C－6'
5'	N/A	158.9 (s)	N/A
6'	6.78, dd, J=8.6, 2.5Hz	116.7 (d)	C－1'(weak), C－2', C－3'/7'(weak), C－5', C－4'
7'	7.14, dd, J=8.6, 2.5Hz	132.6 (d)	C－1', C－4'/6'(weak), C－5', C－3'

取黔产天麻 25.5 kg，粉碎后以甲醇回流提取 3 次，每次 4 hrs，提取液浓缩得浸膏 3.8 kg，经硅胶层析柱分为 3 部分：氯仿－甲醇（9:1）、氯仿－甲醇（1:1）和甲醇部分。氯仿－甲醇（9:1）部分（440g）经反复常压、中压、减压、正相及反相硅胶柱层析分离得到化合物Ⅰ（50 mg）、Ⅱ（145 mg）、Ⅲ（200 mg）、Ⅳ（1.8 g）。

化合物Ⅰ　得率 $2.0\times10^{-4}\%$，无色针状结晶（氯仿－甲醇），mp 185～187 ℃。$UV\lambda_{max}^{MeOH}$nm (logε)：238.0 (4.4), 279.0 (3.5), 282.5 (3.4)。$IR\nu_{max}^{KBr}$ cm^{-1}：3406, 3274, 3023, 2958, 2904, 2815, 2690, 2605, 1904, 1612, 1596, 1515, 1457, 1271, 1242, 1221, 1174, 1019, 994, 842。EI－MS (70eV, m/z)：246 $[M+1]^+$, 213, 156, 137, 107, 95, 78, 63。^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物Ⅱ　得率 $5.7\times10^{-4}\%$，无色针状结晶（甲醇），mp 158～160 ℃，$[\alpha]_D^{20}$ －

13.47 (H_2O)。UVλ_{max}^{MeOH} (logε)：202 (3.28)。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3402，2886，2725，2514，1721，1650，1233。EI－MS (70eV，m/z)：129 $[M]^+$，101，84，56。^1H NMR (CD_3OD，400MHz) δ：4.25 (1H，dd，J＝4.0，8.0Hz，2 (－H)，2.49 (1H，m，3 (－H)，2.16 (1H，m，3 (－H)，2.33 (2H，m，4 (－H2)。^{13}C NMR (CD_3OD，100MHz) δ：181.1 (s，C－6)，175.8 (s，C－5)，57.0 (d，C－2)，30.4 (t，C－3)，28.0 (t，C－4)。

化合物Ⅲ　得率 7.8×10^{-4}%，**无色针状结晶 (氯仿－甲醇)**，mp 170～172 ℃。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3394，3232，3020，2962，2606，1754，1712，1441，1421，1350，1241，1211，1187，1151，1081，961，776，603。Pos. FAB－MS m/z：207 $[M+1]^+$，189，161，143，129。^1H NMR (C_5D_5N，400MHz) δ：12.71 (each 1H，br.s，1，5－COOH)，3.88 (3H，s，7－CH_3)，3.54，3.44 (each 2H，AB system，d，J＝15.2Hz，2，4－CH_2)。^{13}C NMR (C_5D_5N，100MHz) δ：175.6 (s，C－6)，173.7 (s，C－1，C－5)，75.1 (s，C－3)，52.9 (q，C－7)，45.1 (t，C－2，C－4)。**与冯孝章等 (1979) 报道数据一致。**

化合物Ⅳ　得率 7.1×10^{-3}%，**无色方晶 (甲醇)**，mp 88～90 ℃。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3471，3429，2996，2965，2553，2477，1742，1717，1441，1321，1300，1262，1252，1214，1127，983。EI－MS (70eV，m/z)：221 $[M]^+$，189，171，143，129，116，101，84，69，59。^1H NMR (CD_3OD，400MHz) δ：3.65 (each 3H，s，7，8－CH_3)，2.93，2.81 (each 2H，AB system，d，J＝12.0Hz，2，4－CH2)。^{13}C NMR (CD_3OD，100MHz) δ：176.4 (s，C－6)，171.9 (s，C－1，C－5)，74.2 (s，C－3)，52.2 (q，C－7，C－8)，44.0 (t，C－2，C－4)。

致谢　中国科学院昆明植物所植物化学开放实验室仪器组测定波谱及理化数据 (UV，IR，NMR，MS，$[\alpha]_D^{20}$)，**特别感谢沈月毛博士在结构解析中给予的建议和帮助。**

参 考 文 献

冯孝章，陈玉武，杨俊山，1979，**天麻化学成分的研究**〔J〕．**化学学报，37** (3)：175～182

江苏新医学院编，1995．**中药大辞典 (上册)**〔M〕．**上海：上海科学技术出版社**，315～317

陆光伟，1985．**天麻及其活性成分研究**〔J〕．**中草药，16** (9)：40～41

尚伟芬，丁澍仁，1997．**天麻药理作用研究进展**〔J〕．**中草药，28** (10)：629～632

周俊，杨雁宾，杨崇仁，1979．**天麻中的新酚甙——天麻素**〔J〕．**科学通报，24** (7)：335～336

周俊，杨雁宾，杨崇仁，1979．**天麻的化学研究Ⅰ．天麻化学成分的分离和鉴定**〔J〕．**化学学报，37** (3)：183～189

周俊，浦湘渝，杨雁宾，1981．**新鲜天麻的九种酚性成分**〔J〕．**科学通报，18**：1118～1120

Hao X Y，Tan N H，Zhou J，1999．A new di－(*p*－hydroxybenzyl) hydroxylamine from *Gastrodia elata* Bl〔J〕．*Chinese Chemical Letters* (**中国化学快报**)，**10**(6)：467－468

Lin J H，Liu Y C，Hau J P *et al*，1996．Parishins B and C from rhizomes of *Gastrodia elata*〔J〕．*Phytochemistry*，**42** (2)：549～551

Noda N，Kobayashi Y，Miyahara K *et al*，1995．2，4－Bis (4－hydroxybenzyl) phenol from *Gastrodia elata*〔J〕．*Phytochemistry*，**39**(5)：1247～1248

Taguchi H，Yosioka I，Yamasaki K *et al*，1981．Studies on the constituents of Gastrodia elata Blume〔J〕．*Chem Pharm Bull*，**29**(1)：55～62

Yun－Choi H S，Pyo M K，Park K M，1997．Cissiumaldehyde，a new furan from the tubers of *Gastrodia elata*〔J〕．*Natural Product Science*，(Korea)，**3** (2)：104～105